

15.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 9 日
Date of Application:

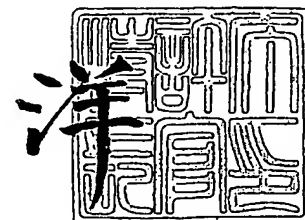
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 1 1 0 8 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 1 1 0 8 1]

出 願 人 財 団 法 人 電 力 中 央 研 究 所
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 Q032003003
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B22F 9/08
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都狛江市岩戸北 2 - 1 1 - 1 財団法人電力中央研究所 狛
 江研究所内
 【氏名】 古谷 正裕
【特許出願人】
 【識別番号】 000173809
 【氏名又は名称】 財団法人電力中央研究所
【代理人】
 【識別番号】 100101236
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 栗原 浩之
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 042309
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

可視光により光触媒として動作する可視光応答型光触媒であって、炭素ドーパ酸チタンからなり、前記炭素がチタンと金属結合した状態でドーパされていることを特徴とする可視光応答型光触媒。

【請求項 2】

請求項 1 において、前記炭素ドーパ酸チタンは、チタン又は酸化チタンを、炭化水素を含む燃焼ガスの火炎で 800℃～1500℃の温度で焼成して得たものであることを特徴とする可視光応答型光触媒。

【請求項 3】

請求項 2 において、前記焼成は、炭化水素を主成分とする燃焼ガスの火炎で行うことを特徴とする可視光応答型光触媒。

【請求項 4】

請求項 2 又は 3 において、前記チタン又は酸化チタンが、粉末状であることを特徴とする可視光応答型光触媒。

【請求項 5】

請求項 2 又は 3 において、前記チタン又は酸化チタンが、チタン又は酸化チタン製の部材の表層又は基体の表面に形成された薄膜であることを特徴とする可視光応答型光触媒。

【請求項 6】

請求項 5 において、前記基体がチタンであり、前記炭素ドーパ酸チタンが Ti-C 金属結合を介して前記基体上に設けられていることを特徴とする可視光応答型光触媒。

【請求項 7】

請求項 1～6 の何れかにおいて、前記炭素ドーパ酸チタンが、0.3 at m %～15 at m %の炭素を含有することを特徴とする可視光応答型光触媒。

【書類名】明細書

【発明の名称】可視光応答型光触媒

【技術分野】

【0001】

本発明は、可視光応答型光触媒として有用な炭素ドープ酸化チタンからなる可視光応答型光触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、光触媒作用を有する材料として、二酸化チタン（酸化チタンともいう） TiO_2 が知られており、多くの分野で実用化を図るための研究が数多く行われている。

【0003】

また、酸化チタンを光触媒として働かせるためには波長が400nm以下の紫外線が必要であるが、種々の元素をドープして可視光により働く酸化チタン光触媒の研究が数多く行われている。

【0004】

例えば、F、N、C、S、P、Niなどをドープした酸化チタンを比較し、窒素ドープ酸化チタンが可視光応答型光触媒として優れているという報告がある（非特許文献1参照）。

【0005】

また、このように他元素をドープした酸化チタンから光触媒として、酸化チタンの酸素サイトを窒素などの原子やアニオンXで置換、酸化チタンの結晶の格子間に窒素などの原子またはアニオンXをドーピング、あるいは酸化チタン結晶の多結晶集合体の粒界に窒素などの原子またはアニオンXを配してなるチタン化合物 Ti-O-X を用いた光触媒が提案されている（特許文献1～4等参照）。

【0006】

一方、例えば、天然ガスの火炎で熱分化した化学修飾酸化チタンが $n\text{-TiO}_2\text{-x C}_x$ となり、535nm以下の光を吸収する旨の報告がある（非特許文献2参照）。

【0007】

しかしながら、酸化チタン系の光触媒は、紫外線応答型のもの及び可視光応答型のものの何れも耐久性に問題があり、実用化の面でのネックとなっていた。

【0008】

このような光触媒作用を応用して、防臭、抗菌、防曇や防汚効果が得られる光触媒製品を製造する場合、一般的には、酸化チタン溶液をスプレーコーティング、スピコーティングやディッピングにより成膜するが、被膜の剥離や摩耗により、長期に亘っての使用が困難であった。

【0009】

【特許文献1】特開2001-205103号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開2001-205094号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】特開2002-95976号公報（特許請求の範囲）

【特許文献4】国際公開第01/10553号パンフレット（請求の範囲）

【非特許文献1】Shahed U. M. Khan et al., SCIENCE Vol. 297, 27 SEPTEMBER 2002, p. 2243-2245

【非特許文献2】R. Asahi et al., SCIENCE Vol. 293, 13 JULY 2001, p. 269-270

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上述した事情に鑑み、可視光応答性で且つ耐久性があり、光電気効率の高い可視光応答型光触媒を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

前記課題を解決する本発明の第1の態様は、可視光により光触媒として動作する可視光応答型光触媒であって、炭素ドーパ酸化チタンからなり、前記炭素がチタンと金属結合した状態でドーパされていることを特徴とする可視光応答型光触媒にある。

【0012】

かかる第1の態様では、炭素ドーパ酸化チタンで炭素がチタンと金属結合しているので、耐久性に優れ、光電気変換効率が著しく高く、防臭、抗菌、防曇などに優れた効果を発揮する。

【0013】

本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記炭素ドーパ酸化チタンは、チタン又は酸化チタンを、炭化水素を含む燃焼ガスの火炎で800℃～1500℃の温度で焼成して得たものであることを特徴とする可視光応答型光触媒にある。

【0014】

かかる第2の態様では、炭化水素を含む雰囲気ガス中で800℃～1500℃の温度で焼成することにより、炭素とチタンが金属結合している炭素ドーパ酸化チタンが得られる。

【0015】

本発明の第3の態様は、第2の態様において、前記焼成は、炭化水素を主成分とする燃焼ガスの火炎で行うことを特徴とする可視光応答型光触媒にある。

【0016】

かかる第3の態様では、チタン又は酸化チタンを、炭化水素を含む燃焼ガスの火炎で800℃～1500℃の温度で焼成することにより得られる炭素ドーパ酸化チタンは、炭素がチタンと金属結合した状態でドーパされたものとなり、耐久性に優れると共に光電気変換効率の優れたものとなる。

【0017】

本発明の第4の態様は、第2又は3の態様において、前記チタン又は酸化チタンが、粉末状であることを特徴とする可視光応答型光触媒にある。

【0018】

かかる第4の態様は、粉末状のチタン又は酸化チタンを焼成することにより、粉末状の炭素ドーパ酸化チタンが得られる。

【0019】

本発明の第5の態様は、第2又は3の態様において、前記チタン又は酸化チタンが、チタン又は酸化チタン製の部材の表層又は基体の表面に形成された薄膜であることを特徴とする可視光応答型光触媒にある。

【0020】

かかる第5の態様では、薄膜状のチタン又は酸化チタンを焼成することにより、薄膜状の炭素ドーパ酸化チタンが得られる。

【0021】

本発明の第6の態様は、第5の態様において、前記基体がチタンであり、前記炭素ドーパ酸化チタンがTi-C金属結合を介して前記基体上に設けられていることを特徴とする可視光応答型光触媒にある。

【0022】

かかる第6の態様では、炭素ドーパ酸化チタンが基体に対して強固に固着して形成され、剥離し難く、耐久性の高い被膜を得ることができる。

【0023】

本発明の第7の態様は、第1～6の何れかの態様において、前記炭素ドーパ酸化チタンが、0.3atm%～15atm%の炭素を含有することを特徴とする可視光応答型光触媒にある。

【0024】

かかる第7の態様では、炭素ドーブ量が0.3~15atm%である炭素ドーブ酸化チタンであるから、耐久性が高く、光電気変換効率の著しく高いものである。

【発明の効果】

【0025】

以上説明したように、本発明の可視光応答型光触媒は、炭素がチタンと金属結合している炭素ドーブ酸化チタンからなるので、耐久性の優れたものであると同時に、光電気変換効率の著しく高いものであるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明に係る可視光応答型光触媒は、炭素ドーブ酸化チタンからなり、炭素がチタンと金属結合した状態でドーブされているものである。

【0027】

かかる本発明の可視光応答型光触媒は、炭素ドーブ酸化チタンでドーブ炭素がチタンと金属結合しているので、光電気変換効率が著しく高く、防臭、抗菌、防曇、防汚などに優れた効果を発揮する。

【0028】

かかる本発明に可視光応答型光触媒は、ドーブ炭素がチタンと金属結合しているので、ビッカース硬度が300以上、好ましくは500以上、さらに好ましくは700以上、最も好ましくは1000以上の炭素ドーブ酸化チタンとなる。また、炭素ドーブ酸化チタンは、炭素を0.3~15atm%、好ましくは、1atm%~10atm%含有するのが望ましい。

【0029】

このような炭素ドーブ酸化チタンは、非特許文献1に記載されるような天然ガスによる850℃程度の温度焼成とは異なり、また、従来から提案されている種々の原子XをドーブしてTi-O-Xを含有する酸化チタンとも異なり、炭素を比較的多量に含有したものであり、この結果、機械的強度が向上し、ビッカース硬度などの機械的強度が著しく増大すると考えられる。

【0030】

本発明の可視光応答型光触媒は、例えば、チタン又は酸化チタンを、炭化水素を主成分とする雰囲気ガス中で800℃~1500℃、好ましくは900℃~1500℃の温度で焼成することにより製造することができる。

【0031】

ここで、原料となるチタン又は酸化チタンの種類は、特に限定されず、粉末状であっても薄膜状であってもよい。粉末状は、平均粒径で15nm~300μm程度であれば、雰囲気ガス中での焼成により、全体が炭素ドーブ酸化チタンとなる。また、直径が300μm以上の球状体を焼成すると、表面層のみが炭素ドーブ酸化チタンとなり、表層のみが可視光応答型光触媒として働く。また、板状体、その他の部材としてもよく、この場合にも表層のみが炭素ドーブ酸化チタンとなる。

【0032】

さらに、このような球状体、板状体などの部材の場合には、焼成する表層だけがチタン又は酸化チタンを主成分とする部材であれば、その下地の基体部分の材質は焼成した際に燃焼あるいは破壊されるものでなければ、特に制限されない。例えば、具体的には、基体表面にチタン又は酸化チタンからなる被膜をスパッタリング等の方法で形成したもの、あるいは、市販の酸化チタンのゾル・ゲル液（コーティング剤）を用いて、スピンコーティング、ディッピング又はスプレーコーティング等により基体表面に被膜を形成したもの等を挙げることができる。

【0033】

本発明において、炭化水素を主成分とする雰囲気ガス中で焼成するとは、例えば、環状炉などの中を炭化水素を主成分とする雰囲気ガスとし、800℃~1500℃、好ましくは900℃~1500℃の温度で焼成する、又は炭化水素を主成分とする雰囲気ガスを燃

焼ガスとし、その火炎で800℃～1500℃、好ましくは900℃～1500℃の温度で直接燃焼することである。

【0034】

炭化水素を主成分とする雰囲気ガスとは、炭化水素を少なくとも50容量%含有するガス、例えば、天然ガス、LPG、メタンガス、エタンガス、プロパンガス、アセチレン等の炭化水素ガス、あるいはこれらを適宜混合したガスであり、適宜、水素や酸素を混合したガスをいう。環状炉などで焼成する場合には、炉内をこのような雰囲気ガスとして加熱すればよく、火炎で直接焼成する場合には、上述した雰囲気ガスを燃焼ガスとして燃焼させた火炎を用いればよい。

【0035】

ここで、炭化水素を主成分とする雰囲気ガスには、不飽和炭化水素が、30容量%以上含有されるのがよく、より好ましくはアセチレンを50容量%以上含有するのがよい。また、炭化水素を主成分とする雰囲気ガスには、炭化水素以外、例えば、空気、水素や酸素が含まれていてもよい。なお、燃焼対象がチタンの場合には、当該チタンを酸化する酸素が必要であり、その分だけ空気又は酸素を含んでいる必要がある。何れにしても、最も好ましくは、アセチレンガスに、必要に応じて空気や酸素を吹き込みながら燃焼させた火炎を用いるのがよく、この場合の火炎の温度は、約3000℃程度である。

【0036】

本発明では、炭化水素を含む雰囲気ガス中でチタン又は酸化チタンを、800℃～1500℃、好ましくは900℃～1500℃の温度で焼成すればよいが、この場合の焼成は対象物が所定温度以上に加熱されることをいい、800℃～1500℃、好ましくは900℃～1500℃の温度で焼成する場合の800℃～1500℃、好ましくは900℃～1500℃の温度は焼成対象物であるチタン又は酸化チタンの温度である。なお、雰囲気ガスを燃焼ガスとして火炎で焼成する場合には、火炎と直接接触した状態で焼成するのが好ましい。

【0037】

燃焼温度は、雰囲気ガスの種類によっても異なり、炭素ドーパ酸化チタンを得られるものであれば、特に制限されないが、800℃～1500℃、好ましくは900℃～1500℃であり、さらに好ましくは1000℃～1200℃である。温度が低すぎると、耐久性の高い炭素ドーパ酸化チタンが得られず、一方、温度が高すぎ、1500℃を越えると、例えば、薄膜の場合には基体から剥離する傾向が高くなり、共に好ましくはない。

【0038】

このような温度条件の範囲で焼成すると、ドーパ炭素とチタンとが金属結合した炭素ドーパ酸化チタンを確実に得ることができる。また、これにより、ビッカース硬度が300以上、好ましくは500以上、さらに好ましくは700以上、最も好ましくは1000以上の炭素ドーパ酸化チタンを得ることができる。

【0039】

例えば、炭化水素を主成分とする雰囲気ガス中で焼成することにより、炭素を0.3～15atm%、好ましくは、1atm%～10atm%含有する炭素ドーパ酸化チタンを比較的容易に得ることができる。

【0040】

本発明の可視光応答型光触媒は、炭素を含有し且つ炭素がチタンと金属結合しているため、紫外線は勿論、400nm以上の波長の光にも応答し、光触媒として作用するものであり、室外は勿論、室内でも光応答性が発現する。

【0041】

また、本発明の可視光応答型光触媒は、放射線にも応答する触媒としても使用できる。すなわち、本発明者らは、酸化チタンなどの溶射膜が放射線に応答して原子炉構造部材の応力腐食割れやスケール付着などを抑制することを先に発明しているが、本発明の炭素ドーパ酸化チタンも同様にこのような放射線応答型触媒として使用した場合に、基材の電位を低下させて酸化力により汚れ等を分解することができるという効果を奏する。

【0042】

さらに、本発明の可視光応答型光触媒は、ドーブ炭素がチタンと金属結合しているため、薬品耐性にも優れ、1 M硫酸及び1 M水酸化ナトリウムのそれぞれの水溶液に一週間浸漬した後、自然浸漬電位及び硬度を処理前と比較したところ、有為な変化はみられなかった。

【0043】

因みに、市販の酸化チタン被膜は、一般的にはバインダーの種類によって酸又はアルカリで直ぐに膜が剥離してしまい、酸・アルカリ耐性がほとんどない。従って、特にコーティング膜として用いた場合など、従来と比較して著しく耐久性に優れた光触媒層となる。

【実施例】

【0044】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

【0045】

(実施例 1～3)

約3000℃のアセチレン火炎を用い、厚さ0.3 mmのチタン板を約1100℃で焼成することにより、チタン板の表面に厚さ約500 nmの炭素ドーブ酸化チタン層を成膜した。焼成時間を調整することにより、3種類の炭素ドーブ酸化チタン層を成膜し、実施例 1～3の光触媒とする。

【0046】

この実施例 1～3の炭素ドーブ酸化チタン層は、後述する試験例に示すとおり、 $TiO_{2-x}C_x$ の分子構造を仮定すると、それぞれ、 $TiO_{1.76}Co_{0.24}$ （炭素含有量 8 atm%：実施例 1）、 $TiO_{1.90}Co_{0.10}$ （炭素含有量約 3.3 atm%：実施例 2）、 $TiO_{1.95}Co_{0.05}$ （炭素含有量 1.7 atm%：実施例 3）となる。

【0047】

(比較例 1)

市販されている酸化チタン溶液（石原産業製STS-01）を前述のチタン板にスピコートした後、加熱して密着性を高めた被膜を比較例 1の酸化チタン被膜光触媒とした。

【0048】

(比較例 2)

酸化チタンがSUS板上にスプレーコートされている市販品を比較例 2の酸化チタン被膜光触媒とした。

【0049】

(試験例 1)

実施例 1及び比較例 1の被膜について、ナノハードネステスターによる被膜硬度を測定したところ、実施例 1の被膜は、ビッカース硬度が1340と高い値であった。一方、比較例 1の酸化チタン被膜のビッカース硬度は、160であった。

【0050】

これらの結果を図1に示す。なお、参考のため、硬質クロムメッキ及びニッケルメッキについてビッカース硬度の文献値（友野、「実用めっきマニュアル」、6章、オーム社（1971）から引用）を併せて示す。

【0051】

この結果、実施例 1の炭素ドーブ酸化チタン被膜は、ニッケルメッキや硬質クロムメッキよりも高硬度であることが認められた。

【0052】

(試験例 2)

実施例 1及び比較例 1の被膜について、トライボメータによる摩耗試験を、室温及び470℃でそれぞれ実施した。試験条件は、直径12.4 mmのSiC球を荷重1 N、摺動速度20 mm/sec、回転速度1 mmにて、1000回転とした。

【0053】

この結果、比較例 1の酸化チタン被膜は、室温においても被膜が剥離したが、実施例 1

の炭素ドーブ酸化チタン被膜については、470℃の条件下でも、優位なトレース摩耗は検出されなかった。

【0054】

(試験例3)

実施例1の炭素ドーブ酸化チタン被膜を有するチタン板を、1M硫酸及び1M水酸化ナトリウム水溶液にそれぞれ1週間浸漬した後、被膜硬度、耐摩耗性、及び後述する光電流密度を測定したところ、浸漬前後で、結果に有意な差は認められなかった。

【0055】

実施例1の炭素ドーブ酸化チタン被膜は、高い薬品耐性を有することが認められた。

【0056】

(試験例4)

実施例1～3の炭素ドーブ酸化チタン被膜を、X線光電子分光分析装置(XPS)で深さ方向に分析したところ、被膜の中及び被膜と基体との境界でTi-C金属結合が確認された。

【0057】

この結果、実施例1～3の炭素ドーブ酸化チタン被膜は、Ti-C金属結合により硬度が高く、基板と被膜との間でのTi-C金属結合により、被膜剥離強度が著しく大きいことが予想される。

【0058】

また、蛍光X線分析装置で実施例1～3の被膜中の炭素含有量を求めた。この結果、上述したとおり、 $TiO_{2-x}C_x$ の分子構造を仮定すると、それぞれ、 $TiO_{1.76}C_{0.24}$ (炭素含有量8atm%:実施例1)、 $TiO_{1.90}C_{0.10}$ (炭素含有量約3.3atm%:実施例2)、 $TiO_{1.95}C_{0.05}$ (炭素含有量1.7atm%:実施例3)となる。

【0059】

(試験例5)

実施例1～3及び比較例1、2の光触媒の波長応答性を、Oriental社のモノクロメーターを用いて測定した。具体的には、それぞれの被膜に対し、0.05M硫酸ナトリウム水溶液中で対極との間に電圧0.3V印加し、光電流密度を測定した。

【0060】

この結果を図2に示す。図2には、得られた光電流密度 j_p を照射波長に対して示してある。実施例1～3の炭素ドーブ酸化チタン被膜の波長吸収端は、480～500nmに及んでおり、炭素ドーブ量の増大に伴って光電流密度が増大することが認められた。なお、ここには示していないが、カーボンドーブ量が10atm%をこえると電流密度が減少する傾向がで、さらに15atm%をこえるとその傾向は顕著になることがわかった。よって、炭素ドーブ量が1～10atm%程度に最適値があることが認められた。

【0061】

一方、市販品である比較例1、2の光触媒では、光電流密度が著しく小さく、且つ波長吸収端も410nm程度であることが認められた。

【0062】

(試験例6)

実施例1～3及び比較例1、2の被膜について、下式で定義される光エネルギー変換効率 η を求めた。ここで、 E_{ws} は、水の理論分解電圧(=1.23V)、 E_{app} は、印加電圧(=0.3V)、 I は、照射光強度である。

【0063】

【数1】

$$\eta = \frac{j_p(E_{ws} - E_{app})}{I}$$

【0064】

この結果を図3に示す。図3は、光エネルギー変換効率 η を照射光波長に対して示してある。

【0065】

この結果、実施例1～3の被膜の光エネルギー変換効率は、著しく高く、波長450nm付近の変換効率が比較例1、2の紫外線でのそれより優れていることが認められた。また、実施例1の炭素ドーブ酸化チタン被膜の水分解効率は、波長370nmで約8%であり、350nm以下では10%を越える効率が得られることがわかった。

【0066】

(試験例7)

実施例1、2及び比較例1の被膜について、消臭試験を実施した。具体的には、消臭試験に一般的に用いられるアセトアルデヒドを各被膜と共に1000mlのガラス容器に封入し、初期の吸着による濃度減少の影響が無視できるようになってから、UVカットフィルタ付き蛍光灯にて可視光を照射し、所定の照射時間毎にアセトアルデヒド濃度を明日クロマトグラフィーで測定した。なお、各被膜の表面積は8.0cm²とした。

【0067】

この結果を図4に示す。図4には、アセトアルデヒド濃度を可視光照射後の経過時間に対して示してある。

【0068】

この結果、実施例1、2の光触媒のアセトアルデヒド分解速度は、比較例1のその約2倍以上の高い値となっており、炭素ドーブ量の大きく、光エネルギー変換効率の高い実施例1の被膜の方が、実施例2の被膜と比較して分解速度が高いことがわかった。

【0069】

(試験例8)

実施例1及び比較例1の光触媒について、防汚試験を実施した。各被膜を(財)電力中央研究所内の喫煙室内に設置し、5ヶ月後の表面の汚れを観察した。なお、この喫煙室内には太陽光の直接の入射はない。

【0070】

この結果を図5に示す。この結果、比較例1の被膜の表面には油が付着し、薄い黄色を呈していたが、実施例1の被膜の表面は特に変化がみられず、清浄に保たれており、防汚効果が十分に発揮されたことが認められた。

【0071】

(実施例4～7、12)

上述したとおり、実施例1～3では、焼成時間を調整することにより、炭素ドーブ量を変化させた炭素ドーブ酸化チタン被膜が得られたが、同様にアセチレン火炎を用い焼成温度(基板温度)を変化させて炭素ドーブ酸化チタン被膜を成膜した。すなわち、実施例1～3と同様に、約3000℃のアセチレン火炎を用い、厚さ0.3mmのチタン板を、約1000℃、約1100℃、約1200℃、約1500℃、約850℃でそれぞれ焼成することにより、チタン板の表面に厚さ約500nmの炭素ドーブ酸化チタン層を成膜し、実施例4～7、12の光触媒とした。

【0072】

(実施例8～11)

アセチレン火炎の代わりに天然ガス火炎を用い、1000℃、1100℃、1200℃、1500℃でチタン板をそれぞれ焼成し、チタン板の表面に厚さ約500nmの炭素ドーブ酸化チタン層を成膜し、実施例8～11の光触媒とした。

【0073】

(比較例3、4)

天然ガス火炎を用い、約850℃、1550℃でチタン板を焼成し、比較例3、4の光触媒とした。

【0074】

(比較例5)

アセチレンガス火炎を用い、約 1550℃ でチタン板を焼成し、比較例 5 の光触媒とした。

【0075】

(試験例 9)

実施例 4～12 及び比較例 3～5 の光触媒について、ビッカース硬度を測定した。この結果を表 1 に示す。

【0076】

この結果、天然ガスで 850℃ での燃焼ではビッカース硬度 160 の被膜しか得られなかったが、1000℃ 以上で焼成した実施例 8～11 ではビッカース硬度 600 の被膜が得られた。また、アセチレンガスを用いた実施例 4～7 の被膜ではビッカース硬度 1200 の被膜が得られ、燃焼温度が 850℃ の実施例 12 の被膜ではビッカース硬度 600 の被膜が得られた。なお、天然ガス及びアセチレンガスの何れの場合も、1550℃ で焼成した場合には、被膜が剥離してしまった。図 6 には被膜が剥離した状態を示す。

【0077】

【表 1】

	燃焼ガス	温度	ビッカース硬度
実施例 4	アセチレン	1000℃	1200
実施例 5	アセチレン	1100℃	1200
実施例 6	アセチレン	1200℃	1200
実施例 7	アセチレン	1500℃	1200
実施例 8	天然ガス	1000℃	600
実施例 9	天然ガス	1100℃	600
実施例 10	天然ガス	1200℃	600
実施例 11	天然ガス	1500℃	600
実施例 12	アセチレン	850℃	600
比較例 3	天然ガス	850℃	160
比較例 4	天然ガス	1550℃	剥離
比較例 5	アセチレン	1550℃	剥離

【0078】

(試験例 10)

実施例 4～11 及び比較例 1、3 の光触媒について、試験例 5 と同様に、各被膜に対し、0.05M 硫酸ナトリウム水溶液中で対極との間に電圧を 0.3V 印加し、300nm～520nm の光を照射して光電流密度を測定した。

【0079】

この結果を図 7 に示す。図 7 には、得られた光電流密度 j_p を電位 ECP (V vs. SSE) に対して示してある。なお、比較例 1 の結果も併せて示す。

【0080】

この結果、実施例 4～6、8～10 の 1000℃～1200℃ で焼成した炭素ドーパ酸チタン被膜は、相対的に光電流密度が大きく、その中でもアセチレン火炎を用いた実施例 4～6 の被膜の方が優れていることがわかった。一方、850℃ で焼成した比較例 3 及

び 1500℃で焼成した実施例 7、11 の被膜は光電流密度が相対的に小さいことがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0081】

以上説明した本発明は、紫外線に対しては従来より光エネルギー変換効率が著しく高く、可視光に対しても光触媒として動作し、従来のもより著しく耐久性の優れた光触媒を提供でき、防臭、防菌、防曇、防汚などの各種効果が得られる光触媒製品を提供することができる。また、紫外線～可視光による光触媒効果の応用は上述したものに限定されず、基材の電位を低下させて孔食や全面腐食、並びに応力腐食割れなどの防止などを目的とする光触媒製品への応用が期待できる。さらに、放射線応答型触媒として原子炉構造物などの応力腐食割れやスケール付着などを抑制するために使用することもできる。

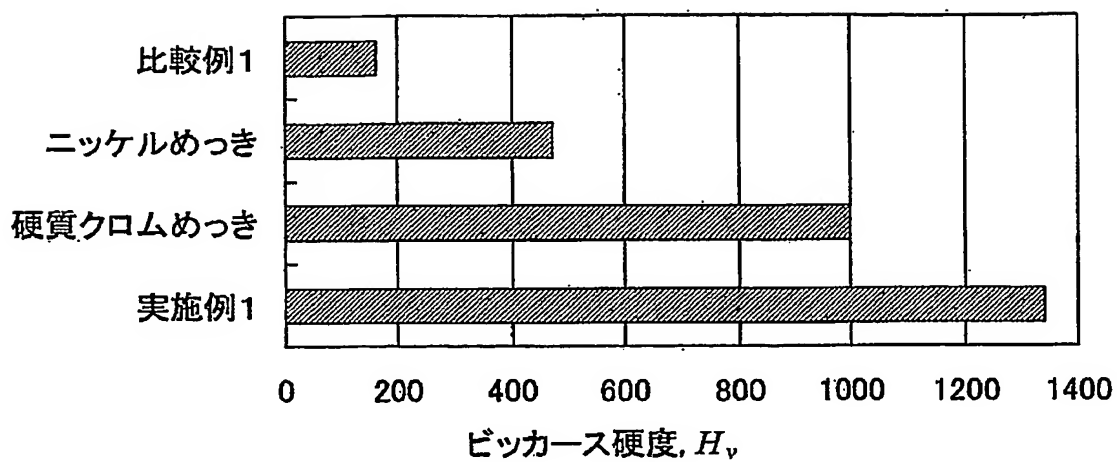
【図面の簡単な説明】

【0082】

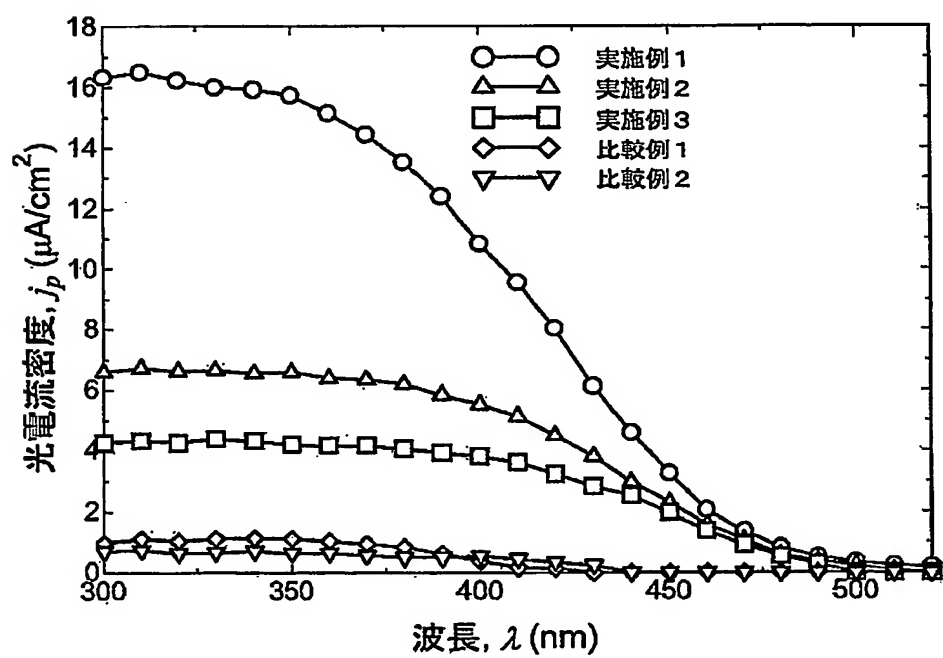
- 【図 1】 試験例 1 の被膜硬度試験の結果を示す図である。
- 【図 2】 試験例 5 の光電流密度の波長応答性を示す図である。
- 【図 3】 試験例 6 の光エネルギー変換効率の試験結果を示す図である。
- 【図 4】 試験例 7 の消臭試験の結果を示す図である。
- 【図 5】 試験例 8 の防汚試験の結果を示す図である。
- 【図 6】 試験例 9 の被膜の剥離状態を示す図である。
- 【図 7】 試験例 10 の結果を示す図である。

【書類名】 図面

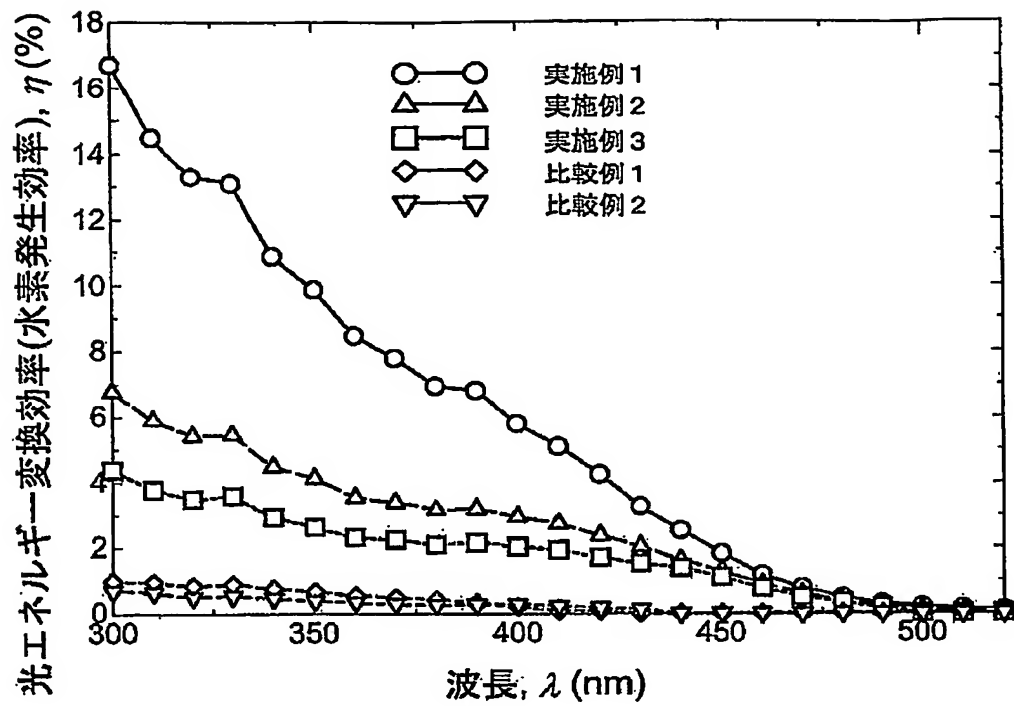
【図 1】



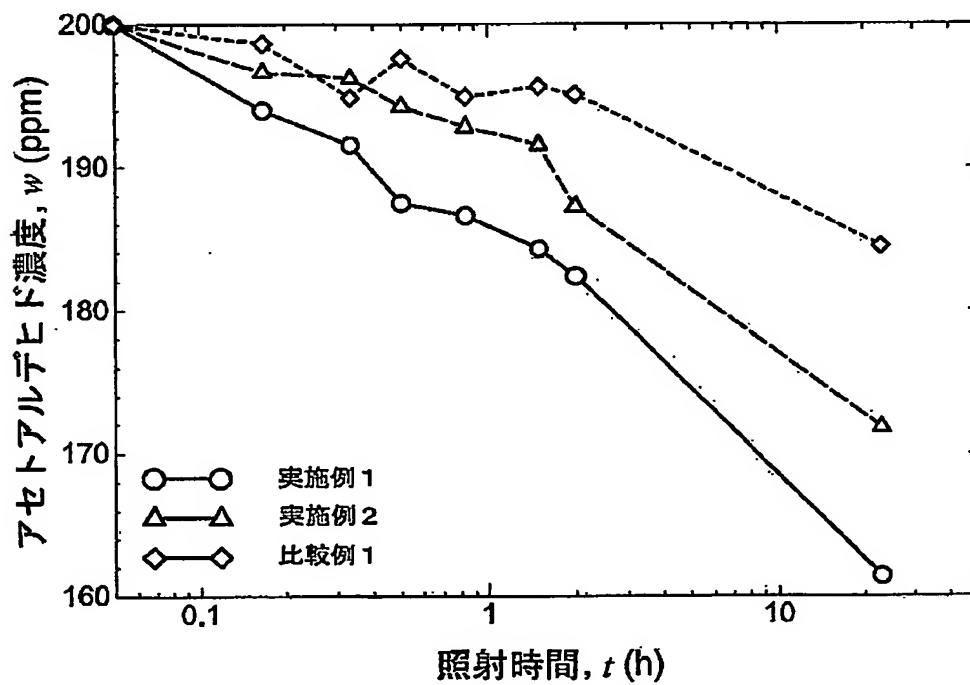
【図 2】



【図 3】



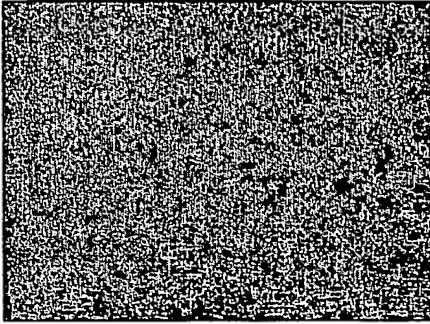
【図 4】



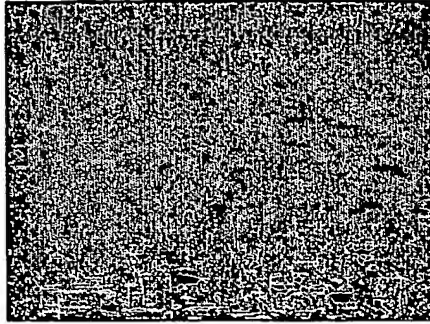
【図 5】

(a) 実施例 1

成膜時

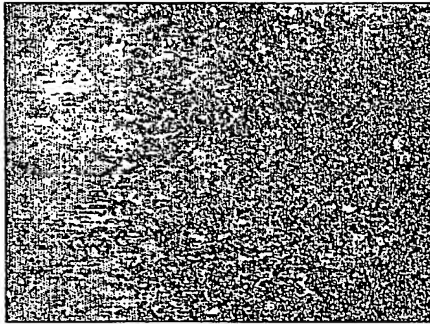


喫煙室 145 日後

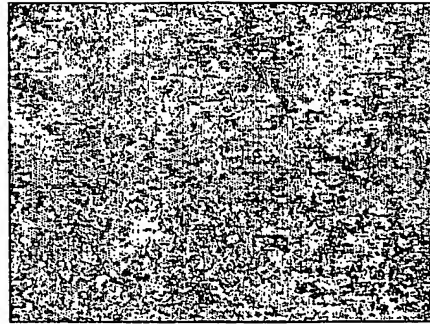


(b) 比較例 1

成膜時



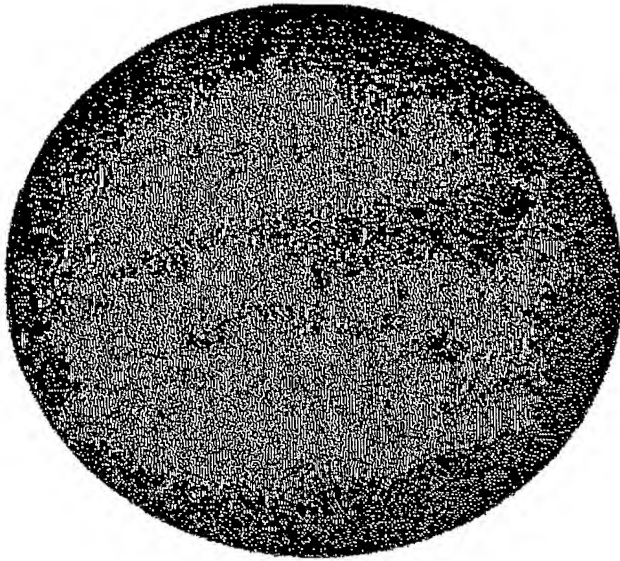
喫煙室 145 日後



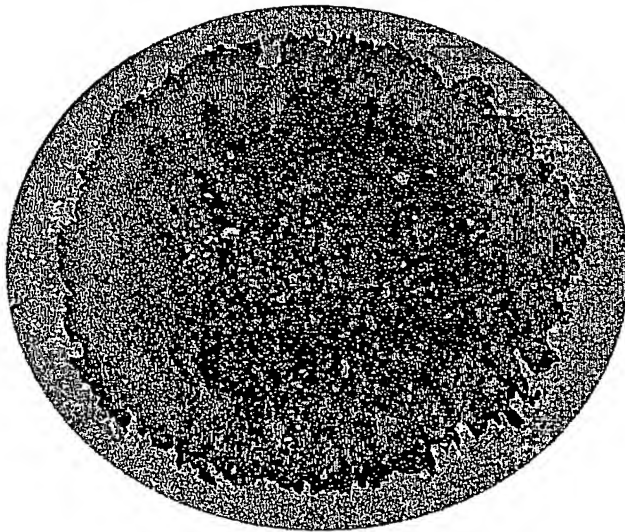
BEST AVAILABLE COPY

【図 6】

(a) 比較例 4

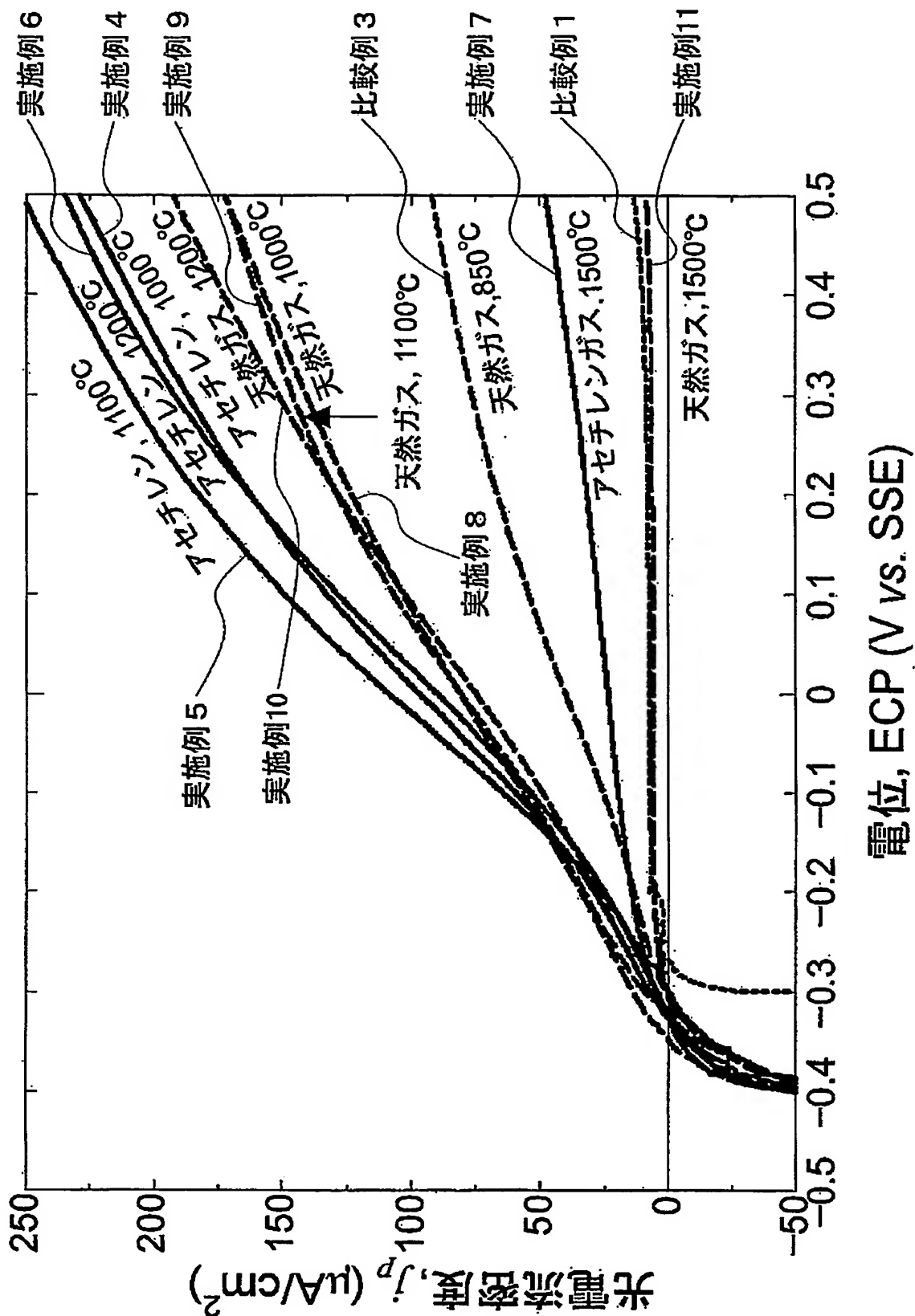


(b) 比較例 5



BEST AVAILABLE COPY

【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 可視光応答性で且つ耐久性があり、光電気効率の高い可視光応答型光触媒を提供する。

【解決手段】 可視光により光触媒として動作する可視光応答型光触媒であって、炭素ドープ酸化チタンからなり、前記炭素がチタンと金属結合した状態でドープされている。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-411081
受付番号	50302029241
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年12月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年12月 9日

特願 2003-411081

出願人履歴情報

識別番号

[000173809]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町1丁目6番1号

氏 名

財団法人電力中央研究所

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018310

International filing date: 08 December 2004 (08.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-411081
Filing date: 09 December 2003 (09.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse